

РАЦИОНАЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УПОРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РУД

© 2018 г. **В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, А.Р. Макавецкас, А.А. Каюмов, Д.Д. Аксенова, Л.С. Хачатрян, Ю.Ю. Фищенко**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 06.03.18 г., доработана 27.03.18 г., подписана в печать 29.03.18 г.

Приведены результаты изучения вещественного состава 4 проб упорных медьсодержащих руд Узельгинского месторождения и технологические решения для повышения показателей их переработки. Упорность к обогащению связана с тонкой вкрапленностью вплоть до микронной и тесным взаимопроращением рудных и породных минералов. Сульфиды железа представлены широким спектром минералов – пирит, марказит и их разновидность мельниковит, мышьяковистый пирит и арсенопирит; сажистый мельниковит обладает повышенной флотоактивностью. Уменьшение содержания сульфидов железа с 89 до 29 % сопровождается повышением доли легкофлотируемых породных минералов до 45 % и глины до 9 %, что относит их к труднообогатимым и сохраняет упорность руды к флотационному обогащению. Содержание сульфидов меди в пробах руды изменяется от 3,32 до 7,29 %; относительная доля сульфида меди в виде теннантита в разных пробах месторождения варьируется от 29 до 93 %; присутствует медь в виде халькопирита и борнита. Наилучшая флотоактивность теннантита наблюдается в нейтральной или слабокислой среде, в отличие от стандартного режима флотации халькопирита и борнита бутиловым ксантогенатом в высокощелочной известковой среде. Свободные зерна медных минералов могут быть селективно выделены в межцикловые медные концентраты при измельчении не более 60 % класса –71 мкм. Для упорной медьсодержащей руды с переменным содержанием теннантита разработана технология флотации в низкокислотной среде с использованием селективного сульфгидрильного собирателя М-ТФ в межцикловых медных флотациях и в цикле доводки медного концентрата; с аэрацией для подавления флотоактивности мельниковита, которая позволяет получать извлечение меди на уровне 80 % в кондиционный медный концентрат. Тонкая вкрапленность борнита, теннантита, халькопирита, сфалерита в пирите делает рациональным получение медно-пиритных, медно-цинково-пиритных продуктов с их выходом до 12 % для пиро-гидрометаллургической переработки, наряду с выделением богатых медных концентратов.

Ключевые слова: флотация, технология, теннантит, мельниковит, реагентный режим, аэрация.

Игнаткина В.А. – докт. техн. наук, доцент, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья (ОПИ), НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: woda@mail.ru.

Бочаров В.А. – докт. техн. наук, профессор, профессор кафедры ОПИ, НИТУ «МИСиС».

Макавецкас А.Р. – вед. инженер Центра ресурсосберегающих технологий переработки минерального сырья, НИТУ «МИСиС». E-mail: algis_m@mail.ru.

Каюмов А.А. – аспирант кафедры ОПИ, НИТУ «МИСиС». E-mail: maliaby_92@mail.ru.

Аксенова Д.Д. – аспирант кафедры ОПИ, НИТУ «МИСиС». E-mail: jokime@rambler.ru.

Хачатрян Л.С. – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры ОПИ, НИТУ «МИСиС».

Фищенко Ю.Ю. – инженер Центра ресурсосберегающих технологий переработки минерального сырья, НИТУ «МИСиС». E-mail: FishenkoY@mail.ru.

Для цитирования: *Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Макавецкас А.Р., Каюмов А.А., Аксенова Д.Д., Хачатрян Л.С., Фищенко Ю.Ю.* Рациональная переработка упорных медьсодержащих руд // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 3. С. 6–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-6-18.

Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Makavetskas A.R., Kayumov A.A., Aksenova D.D., Khachatryan L.S., Fishchenko Yu.Yu.
Rational processing of refractory copper-bearing ores

The paper presents the results obtained when studying material compositions of four samples of refractory copper-bearing ores from the Uzelga deposit along with technological solutions to improve their processing parameters. The refractoriness of ores is associated with a thin dissemination (up to a micron size) and close intergrowth of ore and rock minerals. Ferrous sulfides are represented by a wide range of minerals: pyrite, marcasite and their variety melnikovite, arsenic pyrite and arsenopyrite; sooty melnikovite has a higher flotation activity. The reduction of iron sulfides from 89 to 29 % is followed by a proportional increase of easy-floatable rock minerals to 45 % and clay to 9 %. These properties make these sulfides difficult to process (float) and maintain ore refractoriness. The content of copper sulfides in ore samples varies from 3,32 to 7,29 %; the relative fraction of copper sulfide in a form of tennantite in different

deposit samples varies from 29 to 93 %. Copper is also present as chalcopyrite and bornite. The best flotation activity of tennantite can be seen in neutral and weak acid media in contrast with standard flotation mode for chalcopyrite and bornite with butyl xanthate in a high-alkaline calcareous medium. Free grains of copper minerals can be selectively extracted into the intermediate flotation copper concentrates when grinding maximum 60 % of the $-71\text{-}\mu\text{m}$ class. The technology of flotation in a low-alkaline medium is developed for refractory copper-bearing ores with variable tennantite content using the M-TF selective sulfhydryl collector in intermediate copper flotations and copper concentrate upgrading cycle; aeration used to suppress melnikovite flotation activity makes it possible to achieve 80 % copper recovery into conditioned copper concentrate. Bornite, tennantite, chalcopyrite and sphalerite disseminated in pyrite make it rational to obtain copper-pyrite, copper-zinc-pyrite products with their yield up to 12 % for pyro- and hydrometallurgical processing.

Keywords: flotation, technology, tennantite, melnikovite, reagent regime, aeration.

Ignatkina V.A. — Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials (EPM&TRM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: woda@mail.ru.

Bocharov V.A. — Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of EPM&TRM, NUST MISIS. E-mail: woda@mail.ru.

Makavetskas A.R. — leading engineer of Centre «Resource-saving technology of processing of mineral raw materials», NUST MISIS. E-mail: algis_m@mail.ru.

Kayumov A.A. — postgraduate student, Department of EPM&TRM, NUST MISIS. E-mail: maliaby_92@mail.ru.

Aksenova D.D. — postgraduate student, Department of EPM&TRM, NUST MISIS. E-mail: jokime@rambler.ru.

Khachatryan L.S. — Cand. Sci. (Tech.), leading engineer of Department of EPM&TRM, NUST MISIS.

Fishchenko Yu.Yu. — engineer of Centre «Resource-saving technology of processing of mineral raw materials», NUST MISIS. E-mail: FishchenkoY@mail.ru.

Citation: Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Makavetskas A.R., Kayumov A.A., Aksenova D.D., Khachatryan L.S., Fishchenko Yu.Yu. Ratsional'naya pererabotka upornykh med'soderzhashchikh rud. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 3. P. 6–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-6-18.

Введение

В РФ основная масса медьсодержащих руд, вовлеченных в переработку, сосредоточена в массивных сульфидных рудах. Колчеданные руды цветных металлов имеют сложный минеральный и фазовый составы, характеризуются неравномерной вкрапленностью — от зернистой до весьма тонкодисперсной, сопровождающейся весьма тонким взаимопроращением сульфидов цветных металлов с сульфидами железа. Фазовый состав сульфидов меди разнообразен: помимо первичных сульфидов меди — халькопирита и минералов блеклых руд, присутствуют вторичные сульфиды меди — ковеллин, халькозин; борнит в зависимости от рудообразования может быть как первичным, так вторичным сульфидом. В последнее время в колчеданных рудах увеличивается доля меди в виде теннантита.

Теннантит и халькопирит имеют различные условия оптимальной флотуемости. Согласно данным [1], более высокая флотоактивность минералов блеклых руд отмечена в области $\text{pH} = 4\text{--}9$ с использованием дитиофосфата. Максимальная флотоактивность халькопирита наблюдается при $\text{pH} = 9,0\text{--}9,5$ [2, 3].

Авторами [4–6] показано, что извлечение теннантита в общий медный концентрат из руд ме-

сторождений Учалинского ГОКа ниже извлечения халькопирита на 20–30 %.

Селективное разрушение минеральных ассоциаций также является известным технологическим фактором повышения технологических показателей обогатительных процессов. Во флотационных классах крупности $-0,074+0,03$ мм минералы по раскрываемости распределяются в ряду: $\text{FeS}_2 > \text{CuS} > \text{ZnS} > \text{CuFeS}_2 > \text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. Теннантит по степени раскрытия занимает последнее место, что создает трудности его выделения в селективный медный концентрат [7].

Значительную проблему в разделении сульфидов меди и сфалерита представляют легко шламующиеся и легко окисляющиеся вторичные сульфиды меди (халькозин и ковеллин), борнит вторичного генезиса, которые активируют катионами меди модификации сфалерита и разновидности пирита — мельниковит, марказит, корродированный, колломорфный пирит, многофазный пирротин [8–13].

Установлен ряд окисления сульфидов: $\text{CuS} > \text{Cu}_2\text{S} > \text{корродированный FeS}_2 > \text{CuFeS}_2 > \text{Cu}_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{13}$, который сопоставим с рядом других авторов [14–16]. Сульфиды меди окисляются и растворяются, насыщая жидкую фазу ка-

тионами меди; медные сульфиды по количеству образующихся катионов меди имеют следующий ряд: $\text{CuS} > \text{Cu}_2\text{S} > \text{CuFeS}_2 > \text{Cu}_{12}(\text{As, Sb})_4\text{S}_{13} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4$. В таком же порядке сульфиды меди активируют сфалерит и пирит. Активированные катионами меди сфалерит, пирит, пирротин вызывают значительные трудности в подборе оптимального режима селективной флотации минералов меди, цинка и депрессии пирротина, пирита. Сближение флотационных свойств минералов меди, сфалерита, пирита и пирротина усложняет процесс разделения минералов.

В растворах депрессоров при концентрации 10^{-1} – 10^{-4} г-экв/л модификаторы неоднозначно влияют на окисление сульфидов. Наиболее заметно действие модификаторов проявляется на пирите. Поглощение кислорода пиритом уменьшается в ряду $\text{KCN} > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_3 > \text{Na}_2\text{S}$, и, соответственно, снижается окисление минералов. Железосодержащие минералы не проявляют четких закономерностей, что объясняется неодинаковым содержанием примесных элементов и структурой кристаллов [17, 18].

Ввиду усложнения вещественного состава, увеличения доли мышьяковистого сульфида меди требуется поиск способов решения практической реализации известного принципа получения кондиционных мономинеральных концентратов цветных металлов и бедных промпродуктов для их последующей пиро-гидрометаллургической переработки, а также способов выделения минералов блеклых руд в отдельные концентраты и промпродукты [19–22].

С одной стороны, необходимы разработки и внедрение селективных реагентных режимов, обеспечивающих получение кондиционных медных и цинковых концентратов с приемлемым извлечением в товарные концентраты, а с другой стороны — внедрение схемных решений и реагентных режимов для выведения из процесса флотации трудноразделяемых фракций минералов в промпродукты с последующей металлургической переработкой, что позволит повысить сквозное извлечение меди.

Проблема разработки рациональной технологии обогащения тонковкрапленных, массивных и колчеданных руд, заключающаяся в стадийном раскрытии сростков минералов и создании технологии селективной флотации сульфидов меди и сульфидов цинка в селективные кондиционные товарные концентраты с повышением сквозного

извлечения сульфидов цветных металлов, остается весьма актуальной.

Материалы и методы исследований

Объектом исследования были пробы медьсодержащих руд Узельгинского месторождения с разным содержанием теннантита, предоставленные АО «Учалинский ГОК», для которых по типовому реагентному режиму не получены плановые технологические показатели. Содержание меди в пробах изменяется от 1,2 до 2,85 %. В пробе 1 содержание цинка выше, чем меди, данная проба является медно-цинковой. В табл. 1 приведен химический состав проб руды по основным элементам и фазам.

Минералогический анализ был выполнен оптическими и электронно-микроскопическими методами с применением микрозондового анализа. Автоматизированный минералогический анализ проводился на программно-аппаратном автоматическом комплексе MLA 650 (FEI Company, Австралия), включающем сканирующий электронный микроскоп «FEI Quanta 650 SEM», оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа «EDAX Genesis». Алгоритм проведения автоматизированного минералогического анализа MLA был обусловлен поставленными задачами и предусматривал:

— сканирование поверхности аншлифов-брикетов, изготовленных из классифицированного ма-

Таблица 1
Химический состав (мас.%) проб руды

Элемент, фаза	1 проба	2 проба	3 проба	4 проба
Cu	1,77	2,85	1,75	1,22
Zn	1,98	0,62	0,59	0,59
As	0,965	0,49	0,39	0,49
Sb	0,092	0,06	0,059	0,055
Fe	44,7	38,4	27,45	18,1
S	47,85	33,9	25,65	14,95
CaO	1,35	0,92	1,8	1,9
Al ₂ O ₃	0,275	3,3	6,3	11,15
SiO ₂	1,35	6,15	21,25	45,47
Au*	3	2,4	1,5	1,35
Ag*	60	28,9	16,9	12,75

* Содержание в г/т.

териала, методом XБСЕ с одновременным проведением пошагового точечного рентгеноспектрально-го анализа каждой минеральной фазы;

— выделение участков с одинаковыми яркостными параметрами и близким элементным составом в отдельную фазу;

— составление базы данных минералов на основе идентификации полученных спектров;

— классификацию минеральных агрегатов;

— статистическую обработку результирующего изображения материала каждого класса крупности;

— статистическую обработку (баланс) всей пробы с учетом выхода классов крупности по данным ситового анализа.

Лабораторные флотационные исследования на руде проведены в механических флотомашинах с объемом камеры от 3 до 0,2 л в зависимости от необходимого содержания твердого в пульпе операции флотации. В качестве сульфгидрильных собирателей использованы: бутиловый ксантогенат, диалкилдитиофосфаты, тионокарбаматы (метил-О-изопропил-N-тионокарбамат, Аэро 5100, Аэро 9863), Аэрофин 3418А (ДИФ) и собиратель М-ТФ, который является смесью диизобутилового дитиофосфата и тионокарабамата в определенном отношении. Регулятором среды служила известь; модификаторами — цинковый купорос и сернистый натрий для подавления сфалерита, медный купорос — для активации сфалерита, в операции

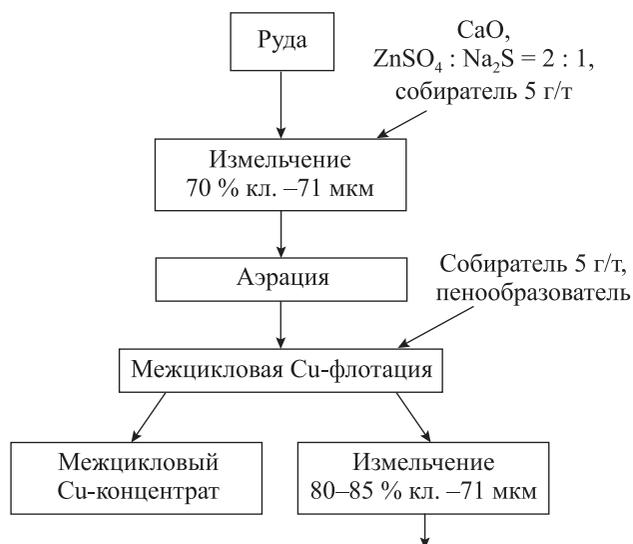


Рис. 1. Принципиальная лабораторная схема флотации для определения влияния аэрации и селективности действия сульфгидрильных собирателей на показатели флотации

десорбции — сернистый натрий и активированный уголь. На рис. 1 приведена принципиальная лабораторная схема флотации проб медьсодержащих руд для установления влияния аэрации и селективности действия сульфгидрильного собирателя на показатели флотации.

Для более объективной оценки селективности действия собирателей по отношению к медным минералам выполнен расчет коэффициента селективности по В.И. Трушлевичу:

$$S = (\beta_k - \beta_{хв})/\alpha,$$

где S — коэффициент селективности; β_k — содержание меди в концентрате, мас.%; $\beta_{хв}$ — содержание меди в хвостах межцикловой (м/ц) флотации, мас.%; α — исходное содержание меди в руде, мас.%

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведен обобщенный минеральный состав изученных проб Узельгинского месторождения, рассчитанный на основе результатов химического анализа с учетом данных оптических и электронно-микроскопических исследований MLA 650.

В исследованных медьсодержащих пробах Узельгинского месторождения содержание сульфидов железа изменяется от 89 до 30,11 %, при этом возрастает содержание легкофлотируемых породных минералов (хлорит, слюда) с 1,99 до 38,73 % и каолинита до 9,53 %; содержание карбонатов в 3-х пробах колеблется на уровне 2,6 %, а в 4-й пробе — 1,99 %. Пробы руды обладают естественной щелоч-

Таблица 2
Минеральный состав (мас.%)
проб руды Узельгинского месторождения

Минералы	1 проба	2 проба	3 проба	4 проба
Сульфиды меди	3,53	7,29	4,72	3,32
Сульфиды железа	89,00	70,65	54,87	30,11
Легкофлотируемые породные минералы (хлорит, слюды)	1,99	5,23	17,47	38,73
Каолинит	0,00	2,69	2,31	9,53
Карбонаты	2,60	2,67	2,63	1,99
Сфалерит	2,19	0,61	0,73	0,81
Прочие рудные	0,27	3,35	1,78	0,41
Прочие породные	0,42	7,51	15,49	15,10
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00

ной буферирующей способностью за счет карбонатов (пробы 1—3).

Содержание сульфидов меди в пробах изменяется от 3,3 до 7,3 %, из которых на относительную долю теннантита приходится от 29 % (4 проба) до 93 % (1 проба).

По соотношению первичных и вторичных минеральных фаз пробы руды относятся к первичному типу. Текстура медно-цинковых и медных руд массивная, полосчатая, вкрапленная, брекчиевидная-цементная.

Основным рудным минералом является **пирит**, образующий массивные скопления, состоящие из кристаллов различного габитуса (преобладают кубические зерна, реже кубоктаэдры и пентагон-додекаэдры) размером 0,03—0,7 мм. Зерна пирита пентагондодекаэдрического габитуса зонального строения, что просматривается только под электронным микроскопом. Зональность обусловлена обогащением отдельных зон мышьяком. Размер частиц пирита в пробе 2 достигает 0,35 мм, а в пробе 4 — 0,15 мм. В интерстициях пиритовых зерен развивается теннантит (рис. 2, *а*), по пириту расположены линейные тончайшие скопления теннантита и микровкрапления халькопирита, кальцита (рис. 2, *б*).

Отличительной особенностью пирита является развитие по нему **мельниковита** — порошокватых скоплений марказита (возможно, смеси марказита и пирита) в ассоциации с галенитом и блеклыми рудами. Участками мельниковит в виде тонких линейных скоплений подчеркивает кристаллические очертания пирита, а участками — образует лучистые агрегаты (рис. 3).

В химическом составе пирита, по данным локального рентгеноспектрального анализа, среднее содержание железа составляет 46,66 %, серы — 52,24 %, присутствует постоянная примесь цинка до 1,71 % при среднем содержании 1,10 %. В составе мышьяксодержащего пирита средние содержания серы и железа ниже, чем в наиболее распространенной разновидности (соответственно 45,10 и 49,49 %) за счет присутствия мышьяка (от 2,54 до 3,26 % при среднем содержании 2,80 %), меди (до 3,25 %) и цинка (до 1,92 %).

Химический состав мельниковита, по сравнению с пиритом, характеризуется более высоким содержанием железа, среднее значение которого составляет 47,22 %, и более низким — серы со средним значением 51,41 %.

Арсенопирит распределен в рудах крайне не-

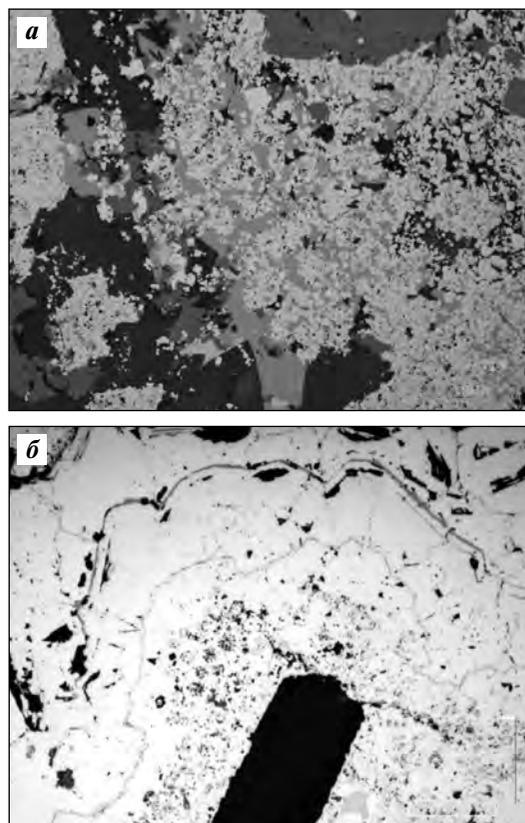


Рис. 2. Массивные скопления пирита, тончайшие сростания теннантита с пиритом (*а* — проба 1); пирит с линейными скоплениями и микровкрапленностью теннантита, халькопирита, кальцита (*б* — проба 2)
Изображение в отраженном свете

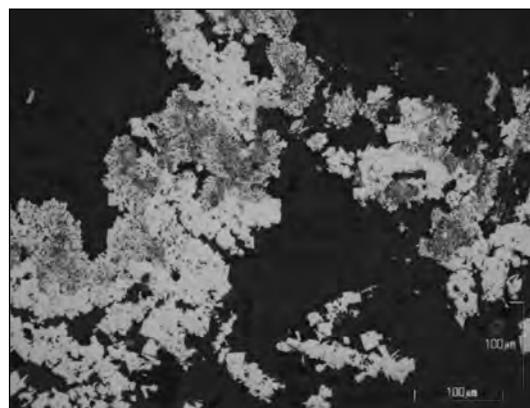


Рис. 3. Замещение пирита мельниковитом (проба 3, в отраженном свете)

равномерно. Он образует мономинеральную вкрапленность ромбических и короткопризматических кристаллов и их агрегатов размером 0,2—0,6 мм в жильном кварце. Арсенопирит практически не имеет сростаний с другими сульфидами; в редких случаях наблюдаются сростки с халькопи-

ритом, пиритом и сфалеритом, которые заключены в матрице арсенопирита.

Основными минералами меди являются теннантит, халькопирит, реже борнит.

Теннантит. Размер выделений изменяется от 0,1–0,5 мм до 1–2 мкм. В химическом составе теннантита среднее содержание меди составляет 40,98 % (при колебаниях этого компонента от 37,23 до 43,43 %), серы — 28,46 %, мышьяка — 17,91 %. Присутствуют постоянные примеси цинка, железа и сурьмы — соответственно 6,30, 4,50 и 1,85 %. Теннантит образует сростания с пиритом двух типов:

— выделения в интерстициях зерен пирита, гнезда и вкрапленность в массе массивного пирита, когда контактирующая граница двух минералов ровная, что позволит их селективно разделить при обогатительных процессах (см. рис. 2, а);

— тончайшие линейные образования, развивающиеся по зонам роста кристаллов пирита, и субмикроскопические (неизвлекаемые) включения в пирите.

В пробе 1 руды теннантит отнесен к первой из указанных генераций, по данным рентгеноструктурного анализа кристаллическая решетка теннантита соответствует формуле $Cu_{12}As_4S_{12}$ с типом решетки $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, соответствующей тетраэдриту. Это свидетельствует об изоструктурности двух минералов, т.е. о возможности образования непрерывного изоморфного ряда.

В руде установлено присутствие графита, ранее на поверхности теннантита был обнаружен и рассчитан графен.

Халькопирит в массивных рудах развивается в интерстициях и по контакту зерен пирита, образует линзы размером по длине до 1,0 мм, гнезда (до 0,5 мм), а также присутствует в пирите в виде субмикроскопических (неизвлекаемых) включений, которые при селективном разделении минералов обуславливают потери меди.

Борнит в рудах распределен крайне неравномерно. Приурочен к зонам развития конкреционного пирита.

Для руд Узельгинского месторождения установлено высвобождение свободных зерен сульфидов меди размером $\leq 10+40$ мкм при грубом помоле: 30–40 % кл. –74 мкм [17].

Нашими исследованиями подтверждена данная особенность проб руды Узельгинского месторождения. На рис. 4 приведены кривые распределения контролируемых элементов в классы шламовой (–41+0 мкм) и флотационной (–71+41 мкм)

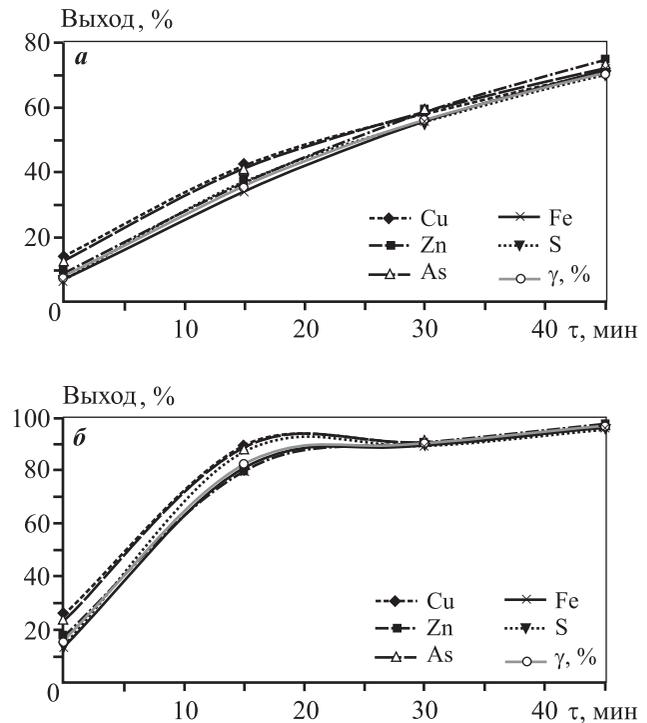


Рис. 4. Зависимости выхода и распределения (γ) контролируемых элементов в классы шламовой (–41+0 мкм) (а) и флотационной (–71+41 мкм) (б) крупности от продолжительности измельчения

крупности в зависимости от продолжительности измельчения. Свободные зерна медных минералов (распределение меди и мышьяка) могут быть селективно выделены при измельчении не более 60 % кл. –71 мкм.

Согласно минералогическому анализу сростков пробы 1, раскрытие части сростков минеральных зерен теннантита начинается при достаточно грубом измельчении не более 50–55 % кл. –71 мкм. При измельчении 80–85 % кл. –71 мкм размер свободных зерен теннантита колеблется от 1 до 125 мкм, причем преобладают частицы крупностью 2–90 мкм, составляющие 93,15 %; доля частиц, содержащих теннантит, варьируется от 12,26 до 23,77 %, при этом 6,16–18,47 % приходится на сростки, в которых теннантит присутствует в виде включений (доля теннантита в объеме сростка не превышает 10 %). Во всех классах крупности основное распределение теннантита приходится на богатые сростки и свободные частицы. При измельчении 94–99 % кл. –71 мкм размер выделений теннантита не превышает 75 мкм; преобладают частицы 2–45 мкм, составляющие 93,49 %, при этом наблюдается переизмельчение пирита, который затем неселективно распределяется по продуктам

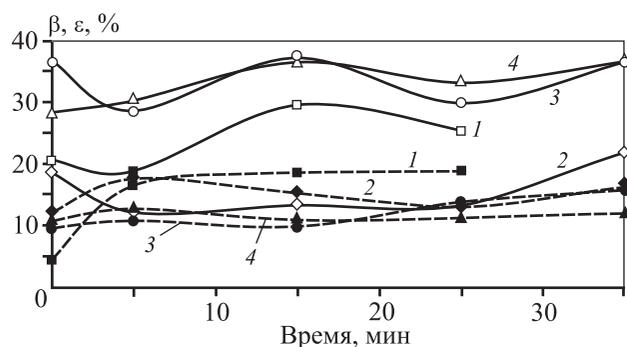


Рис. 5. Влияние продолжительности аэрации на показатели 1-й межцикловой Cu-флотации
 β – содержание меди в концентрате (штриховые кривые)
 ϵ – извлечение меди в концентрат (сплошные кривые)
 1–4 – номер пробы

флотации. Для проб 2–4 отмечены сходные закономерности раскрытия теннантита и пирита.

Анализ вещественного состава показал, что во всех пробах присутствует мельниковит, который обладает повышенной флотоактивностью. Для снижения его извлечения применена аэрация. На рис. 5 приведены результаты опытов по влиянию продолжительности аэрации на результаты первой межцикловой медной флотации.

Как видно из результатов флотации, представленных на рис. 5, для всех 4-х проб аэрация до 10–15 мин повышает показатели флотации, особенно для 1-й пробы медно-цинковой руды. Затем показатели флотации уменьшаются, вновь прирастая с увеличением времени аэрации более 30 мин. С повышением доли породных минералов (пробы 3 и 4) влияние аэрации не столь ярко выражено, как для проб руды (пробы 1 и 2) с более высоким содержанием сульфидной серы (47,85 и 33,9 %). Рекомендуемая нами продолжительность аэрации перед 1-й м/ц Cu-флотацией составляет 5–10 мин.

На рис. 6 приведены результаты определения селективности действия ряда сульфидрильных собирателей для проб 1 и 2.

Несмотря на различие в абсолютных цифрах для разных типов руд, ряд селективности действия собирателей по В.И. Трушлевичу сохраняется: М-ТФ > бутКх > Аеро 5100. В разработанном реагентном режиме в качестве селективного сульфидрильного собирателя рекомендован М-ТФ.

В табл. 3 представлены результаты флотации, полученные по флотационной схеме с двумя межцикловыми (м/ц) медными флотациями с использованием М-ТФ, который подается в количестве 2–5 г/т в операциях измельчения и м/ц медной

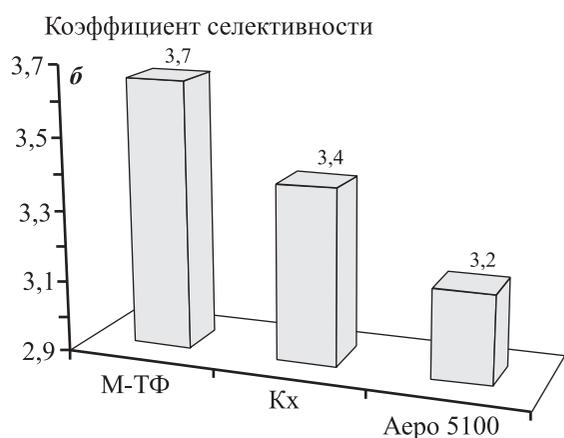
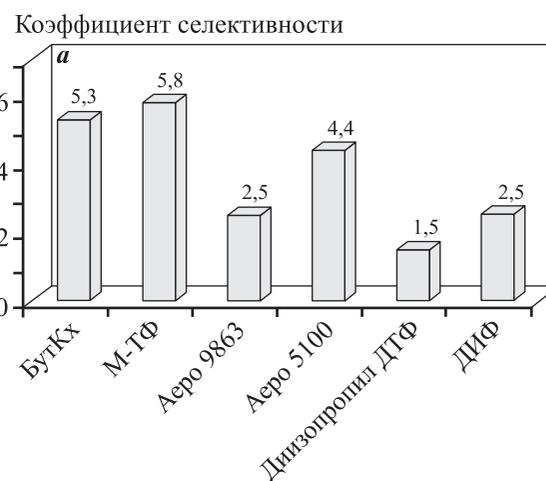


Рис. 6. Диаграмма селективности действия сульфидрильных собирателей по отношению к сульфидам меди
 а – проба 1, б – проба 2

флотации. Тонина помола перед 1-й м/ц медной флотацией составляла 50–55 % кл. –71 мкм, а перед 2-й – порядка 70–75 % кл. –71 мкм. Медный концентрат 2-й м/ц медной флотации подвергался перечистке.

По разработанному реагентному и схемному режимам качество 1-го м/ц Cu-концентрата по меди составляет ~21 % при извлечении меди 27–38 %. Качество 2-го м/ц Cu-концентрата – не менее 17 %. Для медно-цинковой руды пробы 1 разработана технология флотации с получением кондиционных межцикловых медных концентратов (доля меди 19,0–21,9 мас.%), в которые извлекается от 42,7 до 60,3 % сульфидов меди (теннантита), а в среднем извлечение меди составляет 51,4 %. Анализ распределения благородных металлов по продуктам обогащения показывает, что существенная доля благородных металлов теряется с отвальными хвостами (47 % Au и 55 % Ag) при

Таблица 3

Результаты флотации с двумя межцикловыми медными флотациями (проба 1)

Опыт	Продукт	Выход, %	Содержание, мас. %			Извлечение, %		
			Cu	As	Zn	Cu	As	Zn
1	1-й м/ц Cu-к-т	3,5	20,94	6,52	5,13	38,2	23,4	8,4
	2-й м/ц Cu-к-т	1,2	19,93	6,14	4,46	13,1	7,9	2,6
	Хвосты перерешетки 2-го м/ц Cu-к-та	1,0	6,61	3,02	3,81	3,5	3,1	1,8
2	1-й м/ц Cu-к-т	2,4	21,22	6,47	4,73	26,9	16,0	5,3
	2-й м/ц Cu-к-т	1,8	17,22	5,07	3,65	15,8	9,1	3,0
	Хвосты перерешетки 2-го м/ц Cu-к-та	1,7	8,02	3,27	3,23	7,0	5,6	2,5

достаточно высоком их исходном содержании — 3 и 60 г/т соответственно. С медным концентратом цикла селекции коллективного концентрата ассоциировано порядка 30 % Au. Серебро в основном распределено в м/ц медные концентраты (18 %) и медный концентрат доводки (16 %). Благородные металлы тонкодисперсные, с наибольшей вероятностью присутствуют в закрытых сростках — серебро с теннантитом и породными минералами, а золото с пиритом.

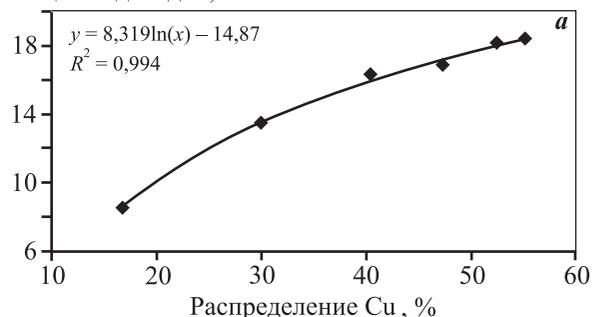
Анализ результатов флотации медно-цинковой руды пробы 1, полученных по разработанным схемному и реагентному режимам с применением М-ТФ, в сравнении с фабричной технологией флотации с бутиловым ксантогенатом показывает прирост извлечения меди в общий медный концентрат на 14,3 % (с 67,7 до 82 %) при сопоставимом качестве медного концентрата — содержании в нем меди 18,65 % (бутКх) и 18,68 % (М-ТФ). В случае с М-ТФ основное извлечение меди 46,2 % получено в м/ц медные концентраты при качестве 19,80 % Cu. При использовании бутилового ксантогената извлечение меди в суммарный м/ц медный концентрат составило 26,2 % при качестве 20,28 % Cu. Стандартная технология с бутиловым ксантогенатом позволила получить цинковый концентрат приемлемого качества только в рудном цикле (извлечение цинка 50 % при качестве 41,76 % Zn). По разработанной схеме с М-ТФ получен цинковый концентрат с извлечением 70,3 % при качестве 44,17 % Zn.

При анализе результатов флотации медьсодержащей руды Узельгинского месторождения выявлена взаимосвязь между качеством медного концентрата цикла доводки и количеством меди, поступающей в цикл доводки медного концентрата. На рис. 7 приведены зависимости содержания меди в медном концентрате цикла доводки

от относительной доли меди в черновом концентрате (а) и содержания меди в черновом концентрате (б).

Как видно из зависимостей на рис. 7, «недостаток» меди в черновом медном концентрате, поступающем в цикл доводки медного концентрата, закономерно снижает качество получаемого концентрата, что описывается логарифмической функцией. Для получения медного концентрата в цикле доводки с содержанием меди более 16 % в черновом

Содержание Cu в медном концентрате цикла доводки, %



Содержание Cu в медном концентрате цикла доводки, %

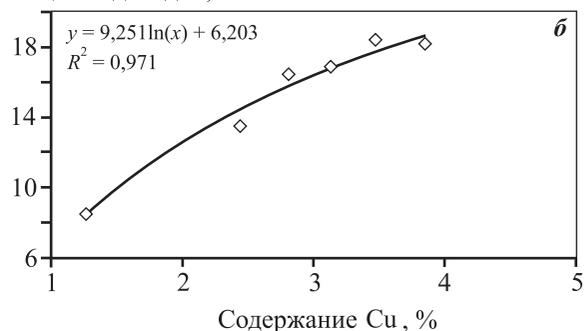


Рис. 7. Взаимосвязь качества медного концентрата в цикле доводки от распределения (а) и содержания (б) меди в черновом медном концентрате

медном концентрате должно быть распределено не менее 41 % меди; для кондиционного медного концентрата (>18 % Cu) относительная доля меди в черновом концентрате должна быть более 52 %.

На основании выполненных исследований для переработки упорных медьсодержащих проб руды предлагается принципиальная схема, представленная на рис. 8.

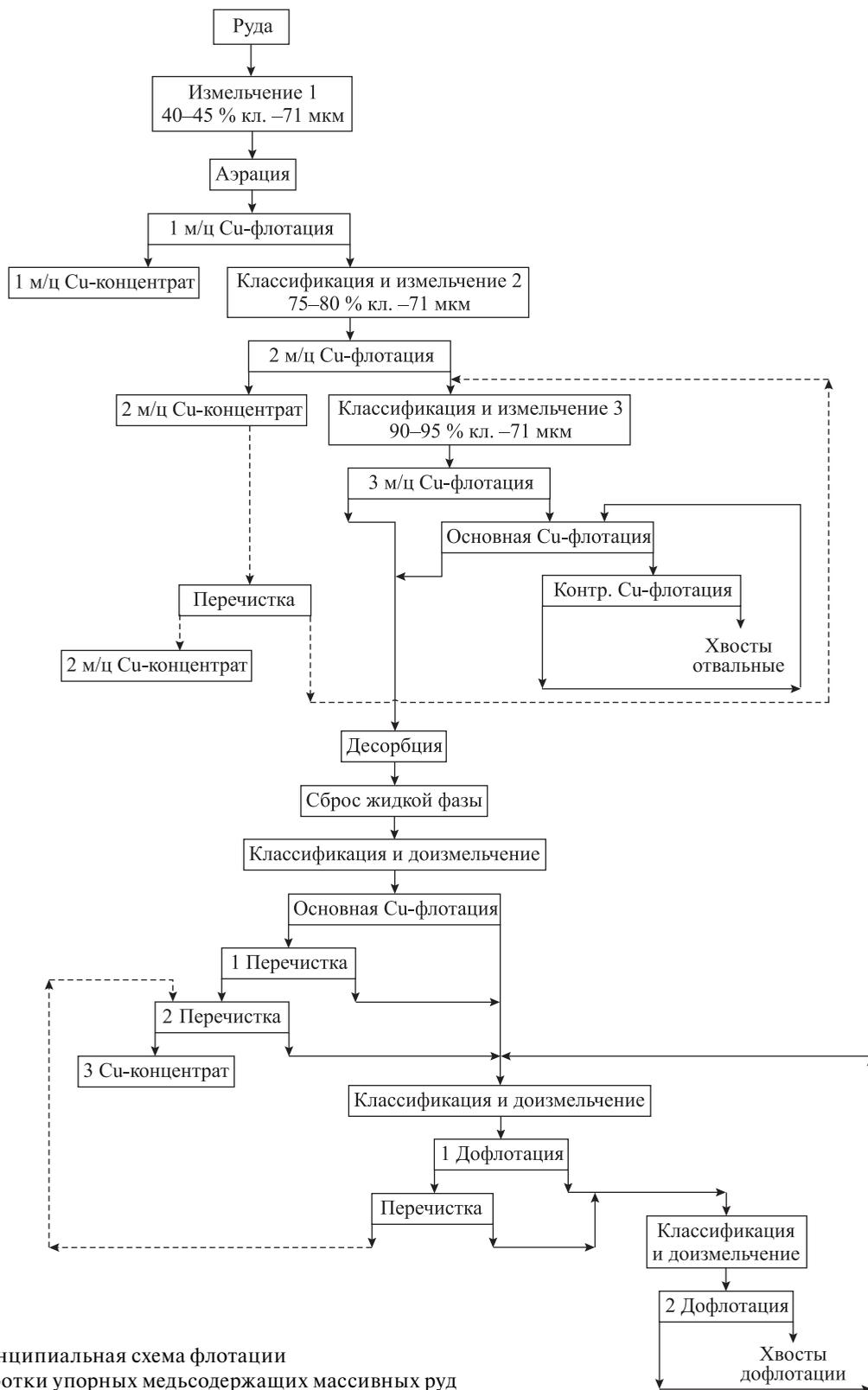


Рис. 8. Принципиальная схема флотации для переработки упорных медьсодержащих массивных руд

Таблица 4

Материальный баланс металлов по основным продуктам флотации (проба 4)

Продукты	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Zn	As	Cu	Zn	As
Разработанная технология с М-ТФ							
1-е измельчение – до 40–45 % кл. –71 мкм, аэрация 5 мин, $pH_{M/ц} = 9,0 \div 9,5$;							
2-е измельчение – до 75–80 % кл. –71 мкм; расход М-ТФ в м/ц-флотациях – 5 г/т;							
3-е доизмельчение – до 90–95 % кл. –71 мкм; в основной медной флотации соотношение М-ТФ и бутКх было 4 : 1 при их суммарном расходе 60–65 г/т; $pH = 10,0 \div 11,5$; в доводке расход М-ТФ – $10 \div 14$ г/т							
Общий медный концентрат	6,0	17,79	3,37	1,71	79,1	43,5	31,9
Промпродукты дофлотаций	11,9	1,25	1,05	0,82	11,0	26,8	30,1
Отвальные хвосты	82,1	0,16	0,17	0,15	9,9	29,7	38,0
Руда	100,0	1,35	0,47	0,32	100,0	100,0	100,0
Технология с бутиловым ксантогенатом в известковой среде							
1-е измельчение – до 50–55 % кл. –71 мкм, $pH_{M/ц} = 10 \div 11$; 2-е измельчение – до 75–80 % кл. –71 мкм;							
расход бутКх в м/ц-флотациях – 10 г/т; 3-е доизмельчение – до 80–85 % кл. –71 мкм;							
в основной медной флотации расход бутКх – 75 г/т; в доводке расход бутКх – 35 г/т							
Общий медный концентрат	6,8	13,17	2,34	0,94	65,0	34,0	19,8
Промпродукты	15,7	1,98	0,93	0,41	22,6	31,2	20,0
Отвальные хвосты	77,5	0,22	0,21	0,25	12,4	34,8	60,2
Руда	100	1,38	0,47	0,32	100,0	100,0	100,0

Промпродукты от операций 1-й и 2-й дофлотаций цикла доводки медного концентрата при содержании меди в них 1,3–5,0 % и их выходе до 12 % потенциально могут быть направлены на пирогидрометаллургическую переработку, что позволит раскрыть циклы флотации и увеличить сквозное извлечение меди.

В табл. 4 приведен баланс металлов на примере пробы 4 для схемы на рис. 8.

Как видно из результатов флотации, стандартный реагентный режим с бутиловым ксантогенатом в щелочной известковой среде ($CaO_{св} = 100 \div 200$ мг/л) не позволяет получить кондиционный медный концентрат, при том что относительная доля меди в виде теннантита в данной пробе наиболее низкая (29 %); увеличение щелочности для обеспечения подавления легкофлотируемых минералов пустой породы при флотации с бутиловым ксантогенатом сопровождается снижением извлечения теннантита. Причиной упорности данной пробы руды, по нашему мнению, являются:

— значительная доля легкофлотируемых породных минералов и глины (>48 %), наиболее низкое исходное содержание меди 1,22 % (см. табл. 1) — 1,37 %;

— наличие двух генераций пирита: более ранняя — с микропористой поверхностью и обилием субмикроскопических включений других минералов; более поздняя — с ровной гладкой поверхностью, присутствием мельниковита и марказита (содержание сульфидов железа — порядка 29 %); содержание арсенопирита — 1 %.

Выводы

1. Медьсодержащие массивные и колчеданные руды являются комплексным труднообогатимым, так называемым упорным, сырьем. Упорность руд характеризуется практически невозможным достижением полного раскрытия полиминеральных сростков без переизмельчения хрупких минералов меди (халькозин, ковеллин, теннантит), присутствием разновидностей сфалерита, пирита и его модификаций, пирротина; непрерывными процессами естественной окисляемости и растворимости сульфидов меди, минералов цинка и сульфидов железа, протекающими в пульпе и приводящими к сближению технологических свойств сульфидных минералов. Неравномерная тонкодисперсная крупность и взаимная вкрапленность

минералов, высокое содержание сульфидов железа разных генераций, теннантита и разновидностей сфалерита затрудняют, а для ряда руд не позволяют получить высокоселективные концентраты с экономически обоснованным извлечением меди, цинка, золота, серебра с применением только флотационного обогащения.

2. Значительная доля разных минеральных форм и генераций сульфидов железа, в том числе в виде мельниковита, увеличение доли меди в виде теннантита снижают извлечение меди в кондиционный медный концентрат в случае применения стандартной технологии флотации с бутиловым ксантогенатом в высокощелочной среде. Наличие высокой доли легкофлотируемых породных минералов и глины осложняет процессы флотационного извлечения меди в кондиционные медные концентраты.

3. Разработан реагентный режим с использованием собирателя М-ТФ, позволяющий повысить извлечение меди в кондиционный медный и цинка в цинковый концентраты из медной массивной, медно-цинковой колчеданной руды за счет флотации минералов блеклых руд и интенсификации флотации других сульфидов меди при снижении флотоактивности пирита и его разновидностей. Для усиления депрессии мельниковита предлагается применить аэрацию в межцикловых операциях медной флотации.

4. Результаты исследований авторов и других ученых показали, что рациональным природопользованием «упорных руд» медьсодержащих месторождений являются комбинированные технологии, сочетающие процессы флотационного обогащения и пиро-гидрометаллургические способы, на основе стадийного раскрытия полиминеральных сростков в процессах измельчения и выделения сульфидов меди в межцикловых операциях флотации с получением по стадиям обогащения высококачественных медных, цинковых концентратов при максимально возможном извлечении в них минералов цветных металлов и получением медь-цинксодержащих продуктов для пиро-гидрометаллургической переработки.

Литература

1. *Petrus H.T.B.M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H.* Effects of sodium thiosulfate on chalcopyrite and tennantite: An insight for alternative separation technique // *Int. J. Miner. Process.* 2012. Vol. 102—103. P. 116—123.
2. *Asbjornsson J., Kelsall G.H., Vaughan D.J., Patrick R.A.D., Wincott P.L., Hope G.A.* Electrochemical and surface analytical studies of tennantite in acid solution // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 570. P. 145—152.
3. *Himawan T.B.M., Petrus, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hideyuki Okamoto.* Effects of pH and diethyl dithiophosphate (DTF) treatment on chalcopyrite and tennantite surfaces observed using atomic force microscopy (AFM) // *Colloid Surf. A: Phys. Eng. Aspects.* 2011. Vol. 389. P. 266—273.
4. *Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Куликова И.М., Назьмова Г.Н., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Гусева Е.В., Коротчаева Н.Н.* Минералы группы блеклых руд — индикаторы рудогенеза // *Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии.* М.: ИГЕМ РАН, 2008. С. 356—359.
5. *Корюкин Б.М., Штерн Э.К., Семидолов С.Ю.* Взаимосвязь структуры и состава сульфидов колчеданных месторождений с технологией их переработки // *Роль технологической минералогии в развитии сырьевой базы СССР: Тез. докл. на сессии ВМО.* Л.: Б.И., 1983.
6. *Пшеничный Г.Н.* Блеклые руды колчеданных месторождений Южного Урала и некоторые пути повышения технологических показателей обогащения руд // *Технологическая минералогия промышленных типов месторождений.* Л.: Наука, 1967. С. 85—90.
7. *Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Каюмов А.А.* Флотационное концентрирование на основе распределения минералов по крупности в схемах флотации массивных колчеданных руд цветных металлов // *Цвет. металлы.* 2016. No. 6. С. 21—28.
8. *Изоитко В.М.* Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997.
9. *Игнаткина В.А., Бочаров В.А.* Особенности флотации разновидностей сульфидов меди и сфалерита колчеданных руд // *Горн. журнал.* 2014. No. 12. С. 75—79.
10. *Peng Y., Grano S., Fornasiero D., Ralston J.* Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite // *Int. J. Miner. Process.* 2003. Vol. 69. No. 1/4. P. 87—100.
11. *Xumeng Chen, Yongjun Peng, Dee Bradshaw.* The separation of chalcopyrite and chalcocite from pyrite in cleaner flotation after regrinding // *Miner. Eng.* 2014. Vol. 58. P. 64—72.
12. *Clement Owusu, Susana Brito e Abreu, William Skinner, Jonas Addai-Mensah, Massimiliano Zanin.* The influence of pyrite content on the flotation of chalcopyrite/pyrite mixtures // *Miner. Eng.* 2014. Vol. 55. P. 87—95.

13. *Gonçalves K.L.C., Andrade V.L.L., Peres A.E.C.* The effect of grinding conditions on the flotation of a sulphide copper ore // *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. Iss. 11. P. 1213—1216.
14. *Бочаров В.А., Игнаткина В.А.* Проблемы разделения минеральных комплексов при переработке упорных массивных руд цветных металлов // *Цвет. металлы.* 2014. No. 5. С. 16—23.
15. *Митрофанов С.И.* Селективная флотация. М.: Недра, 1964.
16. *Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янус Н.А.* Теория и технология флотации руд. М.: Недра, 1990.
17. *Игнаткина В.А., Бочаров В.А.* О взаимодействии компонентов флотационной сульфидной пульпы // *Горн. журн.* 2007. No. 12. С. 78—83.
18. *Panshin A.M., Mamyachenkov S.V., Tropnikov D.L., Anisimova O.S., Rogozhnikov D.A.* Investigation into regularities of leaching sulfated cinders of roasting copper-zinc middlings // *Russ. J. Non-Ferr. Metals.* 2017. Vol. 58. No. 4. P. 345—350.
19. *Smith L.K., Bruckard W.J.* The separation of arsenic from copper in a Northparkes copper—gold ore using controlled-potential flotation // *Int. J. Miner. Process.* 2007. Vol. 84. P. 15—24.
20. *Fornasiero D., Fullston D., Li C., Ralston J.* Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution // *Int. J. Miner. Process.* 2001. Vol. 61. P. 109—119.
21. *Long G., Peng Y., Bradshaw D.* A review of copper-arsenic mineral removal from copper concentrates // *Miner. Eng.* 2012. Vol. 36—38. P. 179—186.
22. *Sasaki K., Takatsugi K., Ishikura K., Hirajima T.* Spectroscopic study on oxidative dissolution of chalcopyrite, enargite and tennantite at different pH values // *Hydrometallurgy.* 2010. Vol. 100. P. 144—151.
23. *nantite surfaces observed using atomic force microscopy (AFM). Colloid Surf. A: Phys. Eng. Aspects.* 2011. Vol. 389. P. 266—273.
4. *Spiridonov E.M., Filimonov S.V., Kulikova I.M., Naz'mova G.N., Krivitskaya N.N., Bryzgalov I.A., Guseva E.V., Korotaeva N.N.* Mineraly gruppy bleklykh rud — indikatory rudogeneza [Indicators of ore genesis classification of minerals of the fahlore group]. In: *Problemy geologii i geokhimii [Problems of geology of ore fields, mineralogy and geochemistry]*. Moscow: IGEM RAN, 2008. P. 356—359.
5. *Koryukin B.M., Shtern E.K., Semidolov S.Yu.* Vzaimosvyaz' struktury i sostava sul'fidov kolchedannykh mestorozhdenii s tekhnologii i ikh pererabotki: Rol' tekhnologicheskoi mineralogii v razvitie syr'evoi bazy [Correlation of the structure and composition of sulfide deposits with the technology of their processing]. In: *Rol' tekhnologicheskoi mineralogii v razvitii syr'evoi bazy SSSR [Role of technological mineralogy in development of a source of raw materials of the USSR]*. Leningrad: B.I., 1983.
6. *Pshenichnyi G.N.* Bleklye rudy kolchedannykh mestorozhdenii Yuzhnogo Urala i nekotorye puti povysheniya tekhnologicheskikh pokazatelei obogashcheniya rud [Fahl pres of pyrite deposits in the South Urals and ways to increase the technological indexes of ore]. In: *Tekhnologicheskaya mineralogiya promyshlennykh tipov mestorozhdenii [Technological mineralogy of industrial types of field]*. Leningrad: Nauka, 1967. P. 85—90.
7. *Bocharov V.A., Ignatkina V.A., Kayumov A.A.* Flotatsionnoe kontsentrirovaniye na osnove raspredeleniya mineralov po krupnosti v skhemakh flotatsii massivnykh kolchedannykh rud tsvetnykh metallov [Fraction concentration on the basis of size distribution of minerals in the schemes of flotation of massive pyritic ores of non-ferrous metals]. *Tsvetnye metally.* 2016. No. 6. P. 21—28.
8. *Izoitko V.M.* Tekhnologicheskaya mineralogiya i otsenka rud [Technological mineralogy and ore evaluation]. Sankt-Peterburg: Nauka, 1997.
9. *Ignatkina V.A., Bocharov V.A.* Osobennosti flotatsii raznovidnostei sul'fidov medi i sfalerita kolchedannykh rud [Features of flotation of various copper sulfides and sphalerite contained in sulfide ore]. *Gornyi zhurnal.* 2014. No. 12. P. 75—79.
10. *Peng Y., Grano S., Fornasiero D., Ralston J.* Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite. *Int. J. Miner. Process.* 2003. Vol. 69. No. 1/4. P. 87—100.
11. *Xumeng Chen, Yongjun Peng, Dee Bradshaw.* The separation of chalcopyrite and chalcocite from pyrite in cleaner flotation after regrinding. *Miner. Eng.* 2014. Vol. 58. P. 64—72.

References

1. *Petrus H.T.B.M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H.* Effects of sodium thiosulfate on chalcopyrite and tennantite: An insight for alternative separation technique. *Int. J. Miner. Process.* 2012. Vol. 102—103. P. 116—123.
2. *Asbjornsson J., Kelsall G.H., Vaughan D.J., Patrick R.A.D., Wincott P.L., Hope G.A.* Electrochemical and surface analytical studies of tennantite in acid solution. *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 570. P. 145—152.
3. *Himawan T.B.M. Petrus, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hideyuki Okamoto.* Effects of pH and diethyl dithiophosphate (DTF) treatment on chalcopyrite and ten-

12. *Clement Owusu, Susana Brito e Abreu, William Skinner, Jonas Addai-Mensah, Massimiliano Zanin.* The influence of pyrite content on the flotation of chalcopyrite/pyrite mixtures. *Miner. Eng.* 2014. Vol. 55. P. 87–95.
13. *Gonçalves K.L.C., Andrade V.L.L., Peres A.E.C.* The effect of grinding conditions on the flotation of a sulphide copper ore. *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. Iss. 11. P. 1213–1216.
14. *Bocharov V.A., Ignatkina V.A.* Problemy razdeleniya mineral'nykh kompleksov pri pererabotke upornykh massivnykh rud tsvetnykh metallov [Problems of separation of mineral complexes in the time of processing of massive refractory ores of non-ferrous metals]. *Tsvetnye metally.* 2014. No. 5. P. 16–23.
15. *Mitrofanov S.I.* Selektivnaya flotatsiya [Selective flotation]. Moscow: Nedra, 1964.
16. *Bogdanov O.S., Maksimov I.I., Podnek A.K., Yanis N.A.* Teoriya i tekhnologiya flotatsii rud [Theory and technology of ore flotation]. Moscow: Nedra, 1990.
17. *Ignatkina V.A., Bocharov V.A.* O vzaimodeistvii komponentov flotatsionnoi sul'fidnoi pul'py [On regularities observed in formation of liquid phase composition in flotation sulfide pulp]. *Gornyi zhurnal.* 2007. No. 12. P. 78–83.
18. *Panshin A.M., Mamyachenkov S.V., Tropnikov D.L., Anisimova O.S., Rogozhnikov D.A.* Investigation into regularities of leaching sulfated cinders of roasting copper-zinc middlings. *Russ. J. Non-Ferr. Metals.* 2017. Vol. 58. No. 4. P. 345–350.
19. *Smith L.K., Bruckard W.J.* The separation of arsenic from copper in a Northparkes copper–gold ore using controlled-potential flotation. *Int. J. Miner. Process.* 2007. Vol. 84. P. 15–24.
20. *Fornasiero D., Fullston D., Li C., Ralston J.* Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution. *Int. J. Miner. Process.* 2001. Vol. 61. P. 109–119.
21. *Long G., Peng Y., Bradshaw D.* A review of copper-arsenic mineral removal from copper concentrates. *Miner. Eng.* 2012. Vol. 36–38. P. 179–186.
22. *Sasaki K., Takatsugi K., Ishikura K., Hirajima T.* Spectroscopic study on oxidative dissolution of chalcopyrite, enargite and tennantite at different pH values. *Hydrometallurgy.* 2010. Vol. 100. P. 144–151.